



decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] In the fuel cell system which has the fuel cell which generates electricity by supplying as a fuel the reforming section which reforms a hydrocarbon raw material and generates hydrogen, and said hydrogen and oxygen The steam generated by operation of said fuel cell or the connection which connects said fuel cell and reforming section so that a feed may be possible in said reforming section in at least one side of unreacted oxygen is prepared. The fuel cell system characterized by performing reforming of a hydrocarbon raw material using the steam or oxygen sent into the reforming section from the fuel cell through the connection.

[Claim 2] The fuel cell system according to claim 1 characterized by equipping said connection with the control section which controls the amount which sends a steam or oxygen into said reforming section, and controlling the reforming reaction of the hydrocarbon raw material in the reforming section.

[Claim 3] The fuel cell system according to claim 1 or 2 characterized by adjusting the amount of oxygen which it has a ratio-of-oxygen-utilization accommodation means to adjust the ratio of oxygen utilization in said fuel cell, the ratio of oxygen utilization in a fuel cell is adjusted with a ratio-of-oxygen-utilization accommodation means, and this sends into the reforming section through a connection from a fuel cell.

[Claim 4] The fuel cell system according to claim 1 to 3 characterized by equipping said connection with the steam generation section which generates a steam using the water generated in said fuel cell, burning the unreacted hydrogen discharged from a fuel cell in it in said steam generation section, and performing heating of water to it.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

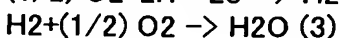
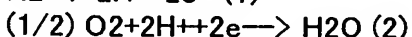
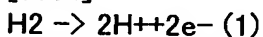
[Field of the Invention] Especially this invention relates to amelioration of the fuel cell system equipped with the reforming section which generates fuel gas from a hydrocarbon raw material as a fuel of a fuel cell about a fuel cell system.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally a fuel cell uses oxygen and hydrogen as a fuel, it is equipment which changes the chemical energy which these fuels have as direct electrical energy, without going via heat energy, and has the property excellent in the environmental side, and since high energy efficiency is possible, development is furthered widely as a future energy supply system.

[0003] The general gestalt and general principle of a fuel cell arrange the electrode of a pair on both sides of an electrolyte, supply the fuel gas which contains hydrogen in an anode, supply the oxygen gas containing oxygen to a cathode, and generate electricity using the electrochemical reaction which occurs by the two electrodes shown below. That is, the chemical reaction of (1) type arises in an anode, and the reaction of (2) arises in a cathode. Therefore, as a reaction of the whole fuel cell, (3) types advance, a generation of electrical energy is performed by hydrogen and oxygen, and the byproduction of the water is carried out to coincidence.

[0004]

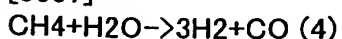


Although an ideal uses economically natural gas, naphtha, and the alcohols that are methanols further as fuel gas containing hydrogen when using the above-mentioned fuel cell as a power plant, there is no fuel cell which supplies these fuel gas to a direct cell, and can generate it efficiently now, and it has been a future development technical problem. Therefore, many current fuel cells are equipped with the reforming section which generates fuel gas from a hydrocarbon raw material, and the fuel gas for reforming the above-mentioned natural gas, a methanol, etc. and supplying an anode is generated in this reforming section.

[0005] The conventional fuel cell structure of a system equipped with the reforming section is shown in drawing 2. The fuel cell system 10 is equipped with the reforming section 12 which reforms hydrocarbon raw materials, such as methane, and generates fuel gas. In this reforming section 12, reforming is performed by the various reforming approaches, for example, a steam reforming process, a partial oxidation method, etc.

[0006] When steam reforming is performed for methane to below as an example and (4) and partial oxidation are performed, the chemical reaction produced in (5) is shown. Among these, to perform steam reforming, it is necessary to equip the reforming section 12 with an evaporator 22 further, to make this evaporator 22 carry out heating evaporation through water, and to supply the reforming section 12 as a steam. Although either can also be used for these steam reforming processes and oxidation reforming, also making coincidence perform both sides within the one reforming section 12 is performed.

[0007]



$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$  (5)

Moreover, the fuel cell system 10 is equipped with the shift section 14 and CO selective oxidation section 16 for carrying out conversion of CO by which a byproduct is carried out to CO<sub>2</sub> in case fuel gas is generated in the reforming section 12. These shift section 14 and CO selective oxidation section 16 make CO<sub>2</sub> with little effect carry out conversion of CO which CO carries out poisoning of the electrode of a fuel cell 18, and checks operation to operation of a fuel cell 18. Water is made to act on CO, as shown in (6) types, and H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> which are fuel gas are made to generate in the shift section 14. Moreover, in CO selective oxidation section 16, as shown in (7) types, oxygen is made to act on CO and conversion is carried out to CO<sub>2</sub>.

[0008]

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  (6)

$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  (7)

The fuel gas with which CO was removed in the shift section 14 and CO selective oxidation section 16 is supplied to the anode of a fuel cell 18, air is supplied to a cathode, a generation of electrical energy is performed within a fuel cell 18, and the byproduct of the water is carried out to it and coincidence by the cathode side. Thus, in the fuel cell system, the generation of electrical energy in a fuel cell is performed, reforming a hydrocarbon raw material and generating fuel gas.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, a fuel cell system can generate high energy by hydrogen and oxygen, and a byproduct is also a generation-of-electrical-energy system suitable also in environment like water, and to miniaturize so that use extensive as a small power plant can be performed is desired. However, the fuel cell system equipped with the reforming section which performs reforming of a fuel has become large-sized, and the use range is limited.

[0010] Then, this invention is made in view of the above-mentioned technical problem, and the purpose is miniaturizing the fuel cell system which has a means generating fuel gas by reforming of a raw material.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In the fuel cell system which has the fuel cell which generates electricity by the reforming section which this invention reforms a hydrocarbon raw material and generates hydrogen in order to attain the above-mentioned purpose, and said hydrogen and oxygen The connection which connects said fuel cell and reforming section so that a feed may be possible in said reforming section in either [ at least ] the steam generated by operation of said fuel cell or the oxygen which remains is prepared. It is characterized by performing reforming of a hydrocarbon raw material using the steam or oxygen sent into the reforming section from the fuel cell through the connection.

[0012] Although it had the evaporator separately in order to generate a steam required for steam reforming conventionally since the steam generated in the fuel cell was supplied to the reforming section according to the above-mentioned invention, this evaporator can be omitted and the miniaturization of a system can be attained. Moreover, oxygen also becomes possible [ it becoming unnecessary to have the conduit which supplies oxygen to the reforming section, and attaining the miniaturization of a system further ] by making it supply from a fuel cell.

[0013] Moreover, the fuel cell system of this invention equips said connection with the control section which controls the amount which sends a steam or oxygen into said reforming section further, and is characterized by controlling the reforming reaction of the hydrocarbon raw material in the reforming section.

[0014] According to above-mentioned this invention, the partial oxidation reforming reaction of the reforming section is controllable by controlling the amount which sends in a steam by controlling the amount which can control the steam-reforming reaction in the reforming section, and supplies oxygen. Since a steam-reforming reaction is endothermic reaction, when these are made to perform to coincidence in the one reforming department to especially these partial oxidation reforming reaction being exothermic reaction, it also becomes possible to control appropriately each reaction, as a result the temperature of reforming circles by controlling by the water vapor content and the amount of oxygen which supply each reaction.

[0015] It has a ratio-of-oxygen-utilization accommodation means to adjust the ratio of oxygen utilization in said fuel cell further, the ratio of oxygen utilization in a fuel cell is adjusted by the ratio-of-

oxygen-utilization accommodation means, and the fuel cell system of this invention is characterized by adjusting the amount of oxygen which this sends into the reforming section through a connection from a fuel cell.

[0016] According to the above-mentioned invention, the ratio of oxygen utilization in a fuel cell is adjusted, and the amount of oxygen used in a fuel cell and the amount of oxygen supplied to the reforming section can distribute appropriately. Therefore, it becomes possible to make not only operation of a fuel cell but supply of the oxygen to the reforming section through a fuel cell perform appropriately the partial oxygen reforming reaction in the reforming section.

[0017] The fuel cell system of this invention is characterized by equipping said connection with the steam generation section which generates a steam using the water discharged from said fuel cell, burning the unreacted hydrogen discharged from a fuel cell in it in said steam generation section, and performing heating of water to it.

[0018] According to the above-mentioned invention, when just the steam discharged from a fuel cell is not enough as a water vapor content to which steam reforming is made to perform, the water discharged from a fuel cell can be generated in the steam generation section, and it can also supplement with an insufficiency with it. In this case, although it will be necessary to have a steam generation machine further, since this steam generation machine is what generates the steam of an insufficiency, large-sized equipment like an evaporator like before is not needed. Especially, in this invention, this steam generation machine can also be miniaturized by burning the unreacted hydrogen of a fuel cell by oxygen as a fuel for generating the steam running short, and making the energy of steam generation.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of this invention is explained using a drawing. The whole fuel cell system 30 configuration concerning this operation gestalt is shown in drawing 1.

[0020] In order to remove CO from the fuel gas generated in the reforming section 32 which reforms a hydrocarbon raw material and generates fuel gas, and this reforming section 32, it has the shift section 33 and CO selective oxidation section 35, and this fuel cell system 30 operates a fuel cell 34 using the fuel gas (hydrogen) which passed through these. Especially, in this fuel cell system 30, the configuration which makes the reforming section 32 circulate through the steam by which direct continuation is carried out to a fuel cell 34 through a communication trunk 36, and a byproduction is carried out by the cathode side of a fuel cell 34, and unreacted oxygen is adopted.

[0021] namely, the thing which the fuel cell system 30 of this operation gestalt returns the water as a steam by which a byproduction is carried out with a fuel cell 34 to the reforming section 32, and steam reforming of a raw material is made to perform, and you send in the unreacted oxygen of a fuel cell 34, and is made to perform partial oxidation reforming — \*\* — it is carrying out. Hereafter, each configuration is explained to a detail.

[0022] As a fuel cell 34 employable as this fuel cell system 30, in case it generates electricity, specifically, they are a polymer electrolyte fuel cell, a phosphoric acid fuel cell, etc. that what is necessary is just the thing of the class which carries out the byproduction of the water (steam).

[0023] For example, in a polymer electrolyte fuel cell and a phosphoric acid fuel cell, as (1) - (3) type mentioned above, the fuel gas from the reforming section 32 etc. mentioned later is first sent into an anode side, and a hydrogen ion is generated ( $H_2 \rightarrow 2H^{++}2e^{-}$ ). On the other hand, in a cathode side, air is supplied, oxygen ion is generated from the oxygen in this air, and power occurs within a fuel cell. Moreover, in a cathode, the byproduction of the water is carried out to this and coincidence from said hydrogen ion and oxygen ion ( $O_2 + 2H^{++}2e^{-} \rightarrow H_2O$ ). (1/2) Most of these water absorbs the heat generated within a fuel cell, and it is generated as a steam. The end of a communication trunk 36 is connected to the cathode side of a fuel cell so that the steam generated by this cathode side can be sent into the reforming section 32. On the other hand, the anode side is equipped with the purification section 37 which purifies and discards the nitrogen gas in unreacted hydrogen and air etc.

[0024] The reforming section 32 is connected to the other end of the communication trunk 36 connected to the cathode side of the above-mentioned fuel cell 34, and the steam generated with a fuel cell 34 and the unreacted oxygen which remains are supplied to it. Moreover, this reforming section 32 is equipped with the supply pipe 38 which supplies hydrocarbon raw materials, such as methane, and the interior is equipped with the catalyst for reforming required for reforming. The reforming section 32

reforms the hydrocarbon raw material supplied by the internal catalyst to fuel gas by the steam-reforming approach and the partial oxidation reforming approach. It is not necessary to necessarily use these reforming approach together, and it can also perform reforming only by one side. However, it is desirable to use together steam reforming and partial oxidation reforming from a fuel cell 34, since a steam and oxygen are supplied, and to aim at a deployment of water or oxygen.

[0025] Moreover, when using together the steam-reforming approach and the partial oxidation reforming approach, it is desirable to adjust these rates appropriately. For example, this accommodation can be performed on the basis of considering as the suitable temperature for a reaction. That is, although both steam reforming and partial oxidation reforming have suitable reforming temperature, at the time of reforming, the temperature of the reforming section is changed with heat of reaction etc. Especially steam reforming is endothermic reaction, and since partial oxidation reforming is exothermic reaction, it can maintain suitable fixed reaction temperature by adjusting the balance of these endothermic reaction and exothermic reaction.

[0026] In order to adjust the balance of such a reforming approach, a communication trunk can be equipped with the control section 40 which controls the amount which sends a steam or oxygen into the reforming section 32, and the reforming reaction of the hydrocarbon raw material in the reforming section can also be controlled. This control section 40 may be what restricts gaseous passage by disconnection of a valve etc., and the discharge means which discharges a steam and oxygen from a communication trunk 36 in part. Moreover, although this control section 40 controls only a steam, it may restrict the amount of the steam which adjusts the temperature in a communication trunk 36 and flows into the reforming section 32 by using a part of steam as water to a case.

[0027] The above-mentioned control section 40 is good to adjust only the oxygen supply supplied to the reforming section to equip a fuel cell with the ratio-of-oxygen-utilization controller 42, although the role which mainly adjusts both the amounts of oxygen and water vapor contents that pass along a communication trunk, and controls both the amount of supply to the reforming section 32 is played. This ratio-of-oxygen-utilization controller 42 will adjust the unreacted amount of oxygen, if the ratio of oxygen utilization in a fuel cell 34 is adjusted and put in another way, and it adjusts the amount of oxygen sent into the reforming section 32. Thus, by adjusting the oxygen supply to the reforming section 32, the rate of partial oxidation reforming in the reforming section 32 is adjusted, for example, it can adjust reducing the temperature of the reforming section etc.

[0028] In this controller 42, the following approach etc. is mentioned as an approach of adjusting the amount of oxygen.

[0029] a primary method — a conduit — it is the approach of changing the air content sent into a fuel cell cathode side from 35a. For example, in this case, when the amount regularity of generations of electrical energy of consumption oxygen with a fuel cell, i.e., the amount, is fixed, it becomes an effective approach. Since an air content changes even when the amount of consumption oxygen is fixed, a ratio of oxygen utilization and the amount of non-consumed oxygen can be changed.

[0030] The second approach is an approach of changing the amount of generations of electrical energy of the direct fuel cell 34. Conversely, if the amount of generations of electrical energy changes in the situation that sending of air is fixed, the amount of consumption oxygen in a fuel cell 34 can be changed. The amount of generations of electrical energy is controllable by the signal from an inverter etc.

[0031] On the other hand, the communication trunk 36 is equipped with the steam generation section 44 corresponding to the case where he wants to adjust steam reforming in the reforming section 32. A part is water which has not been evaporated although many of water generated in the cathode of a fuel cell 34 is steams. Although the water produced here can be sent into the shift section 33 mentioned later, and is applicable to CO conversion reaction or can also be used as cooling water of CO selective oxidation section 35, you may carry out heating evaporation by the steam generation section 44 if needed, and may also send it into the reforming section 32 as a steam. When required here, the time of starting of a fuel cell 34 etc. is mentioned [ \*\*\*\*\* ], for example. That is, since the steam of an initial complement is not obtained from a fuel cell 34 at the time of starting of a fuel cell 34, temporarily, heating evaporation of the water currently beforehand stored in the steam generation section 44 can be carried out, and the generated steam can be supplied to the reforming section 32.

[0032] Moreover, the unreacted hydrogen of an anode etc. can be used as a fuel of this steam generation section 44. When hydrogen is used, hydrogen is burned (oxidation) and the heat of reaction in

that case can be used as heating energy of steam generation.

[0033] The shift section 33 is connected to said reforming section 32. This shift section 33 makes CO in the fuel gas generated in the reforming section 32 react with water, and carries out conversion to CO<sub>2</sub>. Specifically, the conversion reaction of this shift section 33 is the reaction 2 of (6) types mentioned above, i.e.,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ . In addition, although water required for a reaction is not illustrated to the conversion in this shift section, the water which was mentioned above and which is generated by the cathode side of a fuel cell 34 like can be used. Moreover, since water is discharged also from an anode side, these water may be collected and the shift section 33 may be supplied. In case the water discharged from a these anode and cathode side is supplied to the shift section, the amount of supply may be controlled based on the temperature of the reforming machine 32, for example, shift section 33 grade.

[0034] Moreover, CO selective oxidation section 35 is connected to the shift section 33. This CO selective oxidation section 35 oxidizes, and carries out conversion of CO which was not removed in the shift section 33 to CO<sub>2</sub>. Oxygen is required for the conversion reaction ( $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) of this CO selective oxidation section 35. therefore, the conduit which sends air into CO selective oxidation section 35 as a source of oxygen — 35a is prepared. Moreover, since the conversion reaction in this CO selective oxidation section 35 is a reaction which burns CO, it is accompanied by generation of heat. In order to remove this generation of heat, it is desirable in this CO selective oxidation section 35 to have a cooling means; for example, the configuration which blows the water generated by the anode [ of a fuel cell 34 ] and cathode side as mentioned above as this cooling means may be adopted as it. The amount of the water blown here may be controlled based on temperature, such as the reforming machine 32 35, for example, CO selective oxidation section etc.

[0035] Next, an operation of the fuel cell system constituted as above-mentioned is explained.

[0036] At the time of a generation of electrical energy of the fuel cell system 30, a hydrocarbon raw material is first sent into the reforming section 32 through a supply pipe 38. On the other hand, air is blown into the cathode side of a fuel cell, and oxygen required for partial oxidation reforming is sent into the reforming section 32 through a communication trunk 36. Moreover, if required, a steam will be generated in the steam generation section 44, and this steam will be sent into the reforming section 32 through a connection 36. Thus, if a hydrocarbon raw material, and oxygen or a steam is sent into the reforming section 32, in the reforming section 32, reforming will be performed for a hydrocarbon raw material by steam reforming and partial oxidation reforming, and fuel gas will be generated. Subsequently the fuel gas generated here passes the shift section 33 and CO selective oxidation section 35. In this case, CO by which the byproduction was carried out at the time of reforming is removed.

[0037] The fuel gas with which CO was removed is sent into the anode of a fuel cell 34. On the other hand, since air is supplied, when fuel gas is sent in, operation of a fuel cell is started by the cathode. If operation of a fuel cell is started, power will occur in a fuel cell and the byproduction of the steam will be carried out to coincidence by the cathode side.

[0038] Through a communication trunk 36, the steam by which the byproduction was carried out here is sent into the reforming section 32, and is used for steam reforming of a hydrocarbon raw material. Moreover, intact oxygen is also sent into the reforming section 32 through a communication trunk 36 with a fuel cell 34, and it is used for partial oxidation reforming of a raw material. Thus, as long as operation of a fuel cell is started and the operation is continued, the byproduction of the steam is carried out in a fuel cell. The steam and the unreacted oxygen which carried out the byproduction here are sent into the reforming section 32 through a communication trunk 36, and fuel gas continues being generated. In addition, when the balance of amounts, such as a steam supplied from a fuel cell and oxygen, needs to be adjusted, it can adjust by the control section 40, the steam generation section 44, and the ratio-of-oxygen-utilization controller 42, and the oxygen of the suitable amount for the reforming section 32 and a steam can be supplied.

[0039] As above, in the reforming section 32, fuel gas required for operation of a fuel cell 34 is generated, and, on the other hand, a steam required for the reforming section 32 is generated with a fuel cell 34, and unreacted oxygen remains. Therefore, by having a circulation path between a fuel cell 34 like a communication trunk 36, and the reforming section 32, it becomes unnecessary to equip the reforming section 32 with the evaporator needed for steam reforming, and the miniaturization of a system can be attained conventionally.



[0040] Moreover, water other than the steam discharged from a water [ which is generated with a fuel cell 34 ], water [ which is specifically discharged from an anode side ], and cathode side is also collected, and the deployment of water by which a byproduction is carried out can be aimed at by supplying the shift section 33 and CO selective oxidation section 35.

[0041] Fuel gas is generated to below by using one mol of methane as a raw material, and the example at the time of making a fuel cell operate is explained to it.

[0042] If one mol of methane is supplied to the reforming section 32 as a hydrocarbon raw material, about 2.3-mol fuel gas (hydrogen) will be generated through the reforming section 32, the shift section 33, and CO selective oxidation section 35, and this fuel gas will be supplied to the anode of a fuel cell 34. On the other hand, air is sent into the cathode of a fuel cell 34 so that about 1.33-mol oxygen can be supplied. In a fuel cell 34, a generation of electrical energy is performed using these \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* and air. In the case of this generation of electrical energy, with an anode, fuel gas is used about 80%, and on the other hand, with a cathode, when about 68% of oxygen is used, the byproduction of the water (most is a steam) which is about 1.8 mols is carried out. The steam by which the byproduction was carried out here, and unreacted oxygen (0.425 mols) are sent into the reforming section 32 through a communication trunk 36, and reforming of one mol of methane is performed by these steams and oxygen. Thus, the water generated within a fuel cell, heat energy, and unreacted oxygen can be used effectively by returning a byproduction steam and unreacted oxygen to the reforming section through a communication trunk.

[0043]

[Effect of the Invention] Since according to this invention the above passage the steam generated with a fuel cell and the unreacted oxygen which remains are sent into the reforming section and used for reforming of a raw material, it becomes possible for it to become unnecessary to install conventionally the evaporator needed for the reforming section, and to attain the miniaturization of a system. Moreover, it becomes possible by returning the steam and oxygen of a such fuel cell to the reforming section to use effectively water, heat energy, etc. which are generated with a fuel cell.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the whole fuel cell system configuration of this operation gestalt.

[Drawing 2] It is drawing showing the conventional fuel cell system whole configuration.

[Description of Notations]

30 A fuel cell system, 32 The reforming section, 34 A fuel cell, 36 A communication trunk, 40 A control section, 42 A ratio-of-oxygen-utilization controller, 44 Steam generation section.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

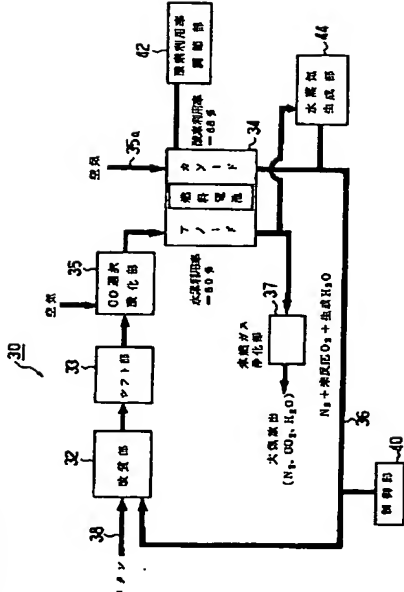
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

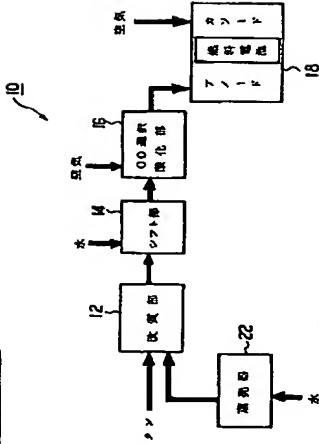
3.in the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

特開2000-195534

(P2000-195534A)

(43)公開日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	B 4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	5 H 0 2 7
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	I

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 6 頁)

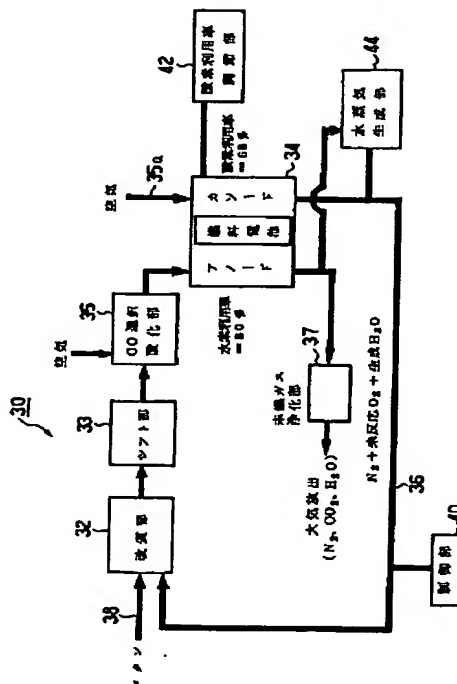
(21)出願番号	特願平10-367993	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成10年12月24日(1998. 12. 24)	(72)発明者	青山 智 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(74)代理人	100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名) Fターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EA07 EB43 EB44 5H027 AA04 BA01 BA05 KK21 KK31 WW14

(54) 【発明の名称】 燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】 原料の改質により燃料ガスを生成する手段を備えた燃料電池システムの小型化を図る。

【解決手段】 本発明の燃料電池システム３０は、炭化水素原料を改質して燃料ガスを生成する改質部３２と、前記燃料ガスと酸素とを燃料として供給され発電を行う燃料電池３４とを有し、この燃料電池３４と改質部３２とは接続管３６を介して直接接続されている。前記燃料電池３４を運転させた場合、電力を生成すると同時に水蒸気が副生される。この水蒸気は接続管３６を介して改質部３２に送り込まれ、改質部３２ではこの水蒸気を利用して原料の水蒸気改質が行なわれる。また燃料電池３４において未反応の酸素も接続管３６を介して改質部３２に送り込まれる。改質部３２では、これら水蒸気、酸素を利用して原料を水蒸気改質、部分酸化改質が行なわれ、燃料ガスが生成される。このように燃料電池３４から生成される水蒸気、または未反応で残存する酸素を改質部３２で利用することにより、蒸発器、酸素を供給する導管などを設置する必要がなくなる。



## 【特許請求の範囲】

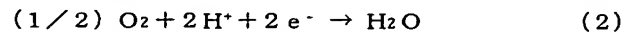
【請求項 1】 炭化水素原料を改質して水素を生成する改質部と、前記水素と酸素とを燃料として供給し発電を行う燃料電池と、を有する燃料電池システムにおいて、前記燃料電池の運転により生成される水蒸気、または未反応の酸素の少なくとも一方を前記改質部に送込み可能なように前記燃料電池と改質部とを接続する接続部を設け、

接続部を介して燃料電池から改質部に送り込まれた水蒸気又は酸素を用いて炭化水素原料の改質が行なわれることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】 前記接続部に、前記改質部へ水蒸気又は酸素を送り込む量を制御する制御部を備え、改質部における炭化水素原料の改質反応を制御することを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池システム。

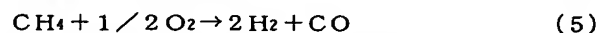
【請求項 3】 前記燃料電池における酸素利用率を調節する酸素利用率調節手段を備え、酸素利用率調節手段により燃料電池における酸素利用率が調節され、これにより燃料電池から接続部を介して改質部に送り込む酸素量が調整されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池システム。

【請求項 4】 前記接続部に、前記燃料電池において生成される水を用いて水蒸気を生成する水蒸気生成部を備え、前記水蒸気生成部において、燃料電池から排出される未反応の水素を燃焼させて水の加熱が行なわれることを特



上記燃料電池を発電装置として用いる場合、水素を含む燃料ガスとしては天然ガス、ナフサ、さらにはメタノールであるアルコール類を用いるのが経済的に理想であるが、現在これら燃料ガスを直接電池に供給して効率よく発電できる燃料電池はなく、今後の開発課題となっている。そのため、現在の多くの燃料電池には、炭化水素原料から燃料ガスを生成する改質部を備え、この改質部において、上記天然ガスやメタノールなどを改質してアノードに供給するための燃料ガスを生成している。

【0005】図 2 には、改質部を備えた従来の燃料電池システムの構成を示す。燃料電池システム 10 には、メタンなどの炭化水素原料を改質して燃料ガスを生成する改質部 12 が備えられている。この改質部 12 では、種



また、燃料電池システム 10 には、改質部 12 において燃料ガスを生成する際に副生される CO 等を CO<sub>2</sub> に変成するためのシフト部 14 及び CO 選択酸化部 16 が備えられている。これらシフト部 14 及び CO 選択酸化部 16 は、CO は燃料電池 18 の電極を被毒し運転を阻害する CO を燃料電池 18 の運転に影響の少ない CO<sub>2</sub> に

徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の燃料電池システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池システムに関し、特に、燃料電池の燃料として炭化水素原料から燃料ガスを生成する改質部を備えた燃料電池システムの改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、一般的には酸素と水素を燃料として、これら燃料の有する化学エネルギーを熱エネルギーを経由することなく、直接電気エネルギーとして変換する装置であり、環境面で優れた特性を有し、また高いエネルギー効率が可能であることから、今後のエネルギー供給システムとして広く開発が進められている。

【0003】一般的な燃料電池の形態及び原理は、電解質を挟んで一对の電極を配置し、アノードに水素を含有する燃料ガスを供給し、カソードには酸素を含有する酸素ガスを供給して、以下に示す両電極で起きる電気化学反応を利用して発電を行う。すなわち、アノードでは、  
(1) 式の化学反応が生じ、また、カソードでは、  
(2) の反応が生じる。従って、燃料電池全体の反応としては、(3) 式が進行し、水素と酸素とにより発電が行なわれ、同時に水が副生される。

## 【0004】

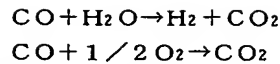
々の改質方法、例えば、水蒸気改質法、部分酸化法等により改質が行なわれている。

【0006】以下に、一例としてメタンを水蒸気改質を行った場合 (4)、及び部分酸化を行った場合 (5) に生じる化学反応を示す。このうち水蒸気改質を行う場合には、改質部 12 にさらに蒸発器 22 を備えて、水をこの蒸発器 22 に通して加熱蒸発させ水蒸気として改質部 12 に供給する必要がある。これら水蒸気改質法、酸化改質法は、いずれか一方を採用することもできるが、双方を同時に一つの改質部 12 内で実行させることも行われている。

## 【0007】

変成させる。シフト部 14 では、(6) 式に示すように CO に水を作用させて、燃料ガスである H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> とを生成させる。また、CO 選択酸化部 16 では (7) 式に示すように CO に酸素を作用させて CO<sub>2</sub> に変成させる。

## 【0008】



シフト部 14 及び CO 選択酸化部 16 において CO が除去された燃料ガスは、燃料電池 18 のアノードに供給され、カソードには空気が供給されて、燃料電池 18 内で発電が行なわれ、それと同時にカソード側では水が副生される。このように燃料電池システムにおいて、炭化水素原料を改質し燃料ガスを生成しながら、燃料電池における発電が行なわれている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように燃料電池システムは、水素と酸素とにより高エネルギーを生成することができ、かつ、副生産物も水というように環境的にも好適な発電システムであり、小型の発電装置として広範な利用が行えるように小型化することが望まれている。しかし、燃料の改質を行う改質部などを備えている燃料電池システムは、大型となっており、その利用範囲が限定されている。

【0010】そこで、本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、原料の改質により燃料ガスを生成する手段を有する燃料電池システムを小型化することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、炭化水素原料を改質して水素を生成する改質部と、前記水素と酸素とにより発電を行う燃料電池と、を有する燃料電池システムにおいて、前記燃料電池の運転により生成される水蒸気、または残存する酸素の少なくとも一方を前記改質部に送込み可能なように前記燃料電池と改質部とを接続する接続部を設け、接続部を介して燃料電池から改質部に送り込まれた水蒸気又は酸素を用いて炭化水素原料の改質が行なわれることを特徴とする。

【0012】上記発明によれば、燃料電池において生成された水蒸気が改質部に供給されるため、従来、水蒸気改質に必要な水蒸気を生成するために別途、蒸発器が備えられていたが、この蒸発器を省略してシステムの小型化を図ることができる。また、酸素も燃料電池から供給させることにより、改質部に酸素を供給する導管を備える必要がなくなり、さらにシステムの小型化を図ることが可能となる。

【0013】また、本発明の燃料電池システムは、さらに前記接続部に前記改質部へ水蒸気又は酸素を送り込む量を制御する制御部を備え、改質部における炭化水素原料の改質反応を制御することを特徴とする。

【0014】上記本発明によれば、水蒸気を送り込む量を制御することにより、改質部における水蒸気改質反応を制御でき、また、酸素を供給する量を制御することにより改質部の部分酸化改質反応を制御することができ

る。特に、これら部分酸化改質反応は発熱反応であるの

(6)

(7)

に対し、水蒸気改質反応は吸熱反応であることから、これらを一つの改質部内で同時に行わせた場合には、個々の反応を供給する水蒸気量、酸素量により制御することにより、各反応、延いては改質部内の温度を適切に制御することも可能となる。

【0015】本発明の燃料電池システムは、さらに前記燃料電池における酸素利用率を調節する酸素利用率調節手段を備え、酸素利用率調節手段により燃料電池における酸素利用率が調節され、これにより燃料電池から接続部を介して改質部に送り込む酸素量が調整されることを特徴とする。

【0016】上記発明によれば、燃料電池内の酸素利用率が調節され、燃料電池において利用される酸素量と改質部へ供給される酸素量とが適切に振り分けられる。そのため、燃料電池の運転のみならず、燃料電池を介した改質部への酸素の供給により改質部における部分酸素改質反応を適切に行わせることが可能となる。

【0017】本発明の燃料電池システムは、前記接続部に、前記燃料電池から排出される水を用いて水蒸気を生成する水蒸気生成部を備え、前記水蒸気生成部において、燃料電池から排出される未反応の水素を燃焼させて水の加熱が行なわれることを特徴とする。

【0018】上記発明によれば、燃料電池から排出される水蒸気のみでは水蒸気改質を行わせる水蒸気量として十分でない場合には、燃料電池から排出される水を水蒸気生成部において生成して不足分を補足することもできる。この場合には、水蒸気生成器をさらに備える必要が生じるが、この水蒸気生成器は不足分の水蒸気を生成するものであるため、従来のような蒸発器のような大型の装置は必要とされない。特に、本発明では、不足する水蒸気を生成するための燃料として、燃料電池の未反応の水素を酸素により燃焼させて水蒸気生成のエネルギーを作り出すことにより、この水蒸気生成器を小型化することもできる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を図面を用いて説明する。図 1 には、本実施形態に係る燃料電池システム 30 の全体構成を示す。

【0020】本燃料電池システム 30 は、炭化水素原料を改質して燃料ガスを生成する改質部 32 と、この改質部 32 で生成された燃料ガスから CO を除去するためにシフト部 33 及び CO 選択酸化部 35 とが備えられ、これらを経た燃料ガス（水素）を利用して燃料電池 34 を運転する。特に、この燃料電池システム 30 では、燃料電池 34 に接続管 36 を介して直接接続され、燃料電池 34 のカソード側で副生される水蒸気と未反応の酸素とを改質部 32 に循環させる構成を採用をしている。

【0021】すなわち、本実施形態の燃料電池システム

30は、燃料電池34で副生される水蒸気としての水を改質部32に戻し、原料の水蒸気改質を行わせ、また、燃料電池34の未反応の酸素を送り込んで部分酸化改質を行わせることとしている。以下、各構成について詳細に説明する。

【0022】本燃料電池システム30に採用することができる燃料電池34としては、発電を行う際に水（水蒸気）を副生する種類のものであればよく、具体的には、固体高分子型燃料電池、リン酸型燃料電池などである。

【0023】例えば、固体高分子型燃料電池及びリン酸型燃料電池では、上述した（1）～（3）式の通り、先ず、アノード側には、後述する改質部32などからの燃料ガスが送り込まれ、水素イオンが生成される（ $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ）。一方、カソード側には、空気が供給され、この空気中の酸素から酸素イオンを生成し、燃料電池内では電力が発生する。また、これと同時にカソードにおいて、前記水素イオンと酸素イオンとから水が副生される（ $(1/2)\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ）。この水のほとんどは、燃料電池内で発生する熱を吸収して水蒸気として生成される。このカソード側で生成される水蒸気を改質部32に送り込めるように燃料電池のカソード側に接続管36の一端が接続されている。一方、アノード側には、未反応の水素、空気中の窒素ガスなどを浄化して廃棄する浄化部37が備えられている。

【0024】上記燃料電池34のカソード側に接続された接続管36の他端には、改質部32が接続され、燃料電池34で発生する水蒸気、残存する未反応の酸素が供給される。また、この改質部32にはメタンなどの炭化水素原料を供給する供給管38が備えられ、内部には、改質に必要な改質用触媒を備えられている。改質部32は、内部の触媒により、供給された炭化水素原料を水蒸気改質方法、部分酸化改質方法により燃料ガスに改質する。これら改質方法は、必ずしも併用する必要はなく、一方のみにより改質を行うこともできる。しかし、燃料電池34からは水蒸気と酸素とが供給されることから、水蒸気改質、部分酸化改質とを併用して、水や酸素の有効利用を図ることが好ましい。

【0025】また、水蒸気改質方法と部分酸化改質方法とを併用する場合には、これらの割合を適切に調節することが好ましい。例えば、この調節は、反応に好適な温度とすることを基準として行うことができる。すなわち、水蒸気改質、部分酸化改質はともに、適切な改質温度があるが、改質時には反応熱等により改質部の温度が変動する。特に水蒸気改質は吸熱反応であり、部分酸化改質は発熱反応であることから、これら吸熱反応と発熱反応とのバランスを調節することにより、一定の好適な反応温度を維持することができる。

【0026】このような改質方法のバランスを調節するために、接続管に改質部32へ水蒸気又は酸素を送り込む量を制御する制御部40を備え、改質部における炭化

水素原料の改質反応を制御することもできる。この制御部40は、例えば、弁などの開放により気体の通過を制限するものや、一部水蒸気や酸素を接続管36から排出するような排出手段であってもよい。また、この制御部40は、水蒸気のみを制御するもの場合には、接続管36内の温度を調節して水蒸気を一部水として改質部32に流入する水蒸気の量を制限してもよい。

【0027】上記制御部40は、主として、接続管を通る酸素量及び水蒸気量を共に調節して改質部32への供給量とともに制御する役割を果たしているが、改質部に供給する酸素供給量のみを調節したい場合には、燃料電池に酸素利用率調節部42を備えることがよい。この酸素利用率調節部42は燃料電池34における酸素利用率を調節、換言すれば未反応の酸素量を調節して、改質部32に送り込まれる酸素量を調節する。このように改質部32への酸素供給量を調節することにより、改質部32内の部分酸化改質の割合が調節され、例えば、改質部の温度を低減させる等の調節が行える。

【0028】この調整部42において、酸素量を調整する方法としては、次の方法等が挙げられる。

【0029】第一の方法は、導管35aより燃料電池カソード側へ送り込む空気量を変化させる方法である。例えば、この場合は、燃料電池での発電量一定つまり消費酸素量が一定のときに有効な方法となる。消費酸素量が一定の場合でも空気量が変わるので、酸素利用率及び未消費酸素量を変化させることができる。

【0030】第二の方法は、直接燃料電池34の発電量を変化させる方法である。逆に空気の送り込みが一定の状況で発電量が変われば、燃料電池34での消費酸素量を変化させることができる。発電量はインバータ等からの信号により制御することができる。

【0031】一方、改質部32における水蒸気改質を調節したい場合に対応して、接続管36には水蒸気生成部44が備えられている。燃料電池34のカソードにおいて生成される水の多くは、水蒸気であるが、一部は気化していない水である。ここで生じる水は、後述するシフト部33に送り込みCO変成反応に使用するか又はCO選択酸化部35の冷却用水として用いることもできるが、必要に応じて水蒸気生成部44により加熱蒸発させて水蒸気として改質部32に送り込んでもよい。ここで必要な場合としては、例えば、燃料電池34の始動時などが挙げられる。すなわち、燃料電池34の始動時には、燃料電池34から必要量の水蒸気は得られないので、一時的に水蒸気生成部44において、予め蓄えられていた水を加熱蒸発させて、生成された水蒸気を改質部32に供給することができる。

【0032】また、この水蒸気生成部44の燃料としては、アノードの未反応の水素等を用いることができる。水素を用いた場合、水素を燃焼（酸化）させてその際の反応熱を水蒸気生成の加熱エネルギーとして用いること

ができる。

【0033】前記改質部32には、シフト部33が接続されている。このシフト部33は、改質部32において生成された燃料ガス中のCOを水と反応させてCO<sub>2</sub>に変成させる。このシフト部33の変成反応は、具体的には、上述した(6)式の反応、すなわちCO+H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>である。なお、このシフト部における変成に反応に必要な水は、図示していないが、上述した様に燃料電池34のカソード側で生成される水を利用することができる。また、アノード側からも水が排出されることから、この水を回収してシフト部33に供給してもよい。これらアノード側やカソード側から排出される水をシフト部に供給する際には改質器32、例えばシフト部33等の温度に基づいて供給量を制御してもよい。

【0034】また、シフト部33には、CO選択酸化部35が接続されている。このCO選択酸化部35は、シフト部33において除去されなかったCOを酸化しCO<sub>2</sub>に変成させる。このCO選択酸化部35の変成反応

(CO+1/2O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>)には酸素が必要である。そのため、CO選択酸化部35には、酸素源として空気を送り込む導管35aが設けられている。また、このCO選択酸化部35における変成反応はCOを燃焼させる反応であるため、発熱を伴う。この発熱を除去するために、このCO選択酸化部35には冷却手段を備えることが好ましく、例えば、この冷却手段として上述したように燃料電池34のアノード側及びカソード側で生成される水を吹き込む構成を採用してもよい。ここで吹き込む水の量は改質器32、例えばCO選択酸化部35などの温度に基づいて制御してもよい。

【0035】次に、上記の通り構成された燃料電池システムの作用を説明する。

【0036】燃料電池システム30の発電時には、先ず、改質部32に供給管38を介して炭化水素原料が送り込まれる。一方、燃料電池のカソード側には空気が吹込まれ、接続管36を介して部分酸化改質に必要な酸素が改質部32に送り込まれる。また、必要であれば水蒸気生成部44において水蒸気を生成し、この水蒸気を接続部36を通じて改質部32に送り込む。このように改質部32に炭化水素原料と、酸素又は水蒸気を送り込まれると、改質部32では、炭化水素原料が水蒸気改質、部分酸化改質により改質が行われ、燃料ガスが生成される。ここで生成された燃料ガスは、次いでシフト部33及びCO選択酸化部35を通過する。この際に改質時に副生されたCOが除去される。

【0037】COが除去された燃料ガスは、燃料電池34のアノードに送り込まれる。一方、カソードには、空気が供給されているため、燃料ガスが送り込まれた時点で燃料電池の運転が開始される。燃料電池の運転が開始されると、燃料電池内に電力が発生し、同時にカソード側で水蒸気が副生される。

【0038】ここで副生された水蒸気は接続管36を介して、改質部32に送り込まれ、炭化水素原料の水蒸気改質に利用される。また、燃料電池34で未使用の酸素も接続管36を介して、改質部32に送り込まれ、原料の部分酸化改質に利用される。このように燃料電池の運転が開始され、その運転が継続されている限り、燃料電池では水蒸気が副生される。ここで副生した水蒸気及び未反応の酸素は、接続管36を介して改質部32に送り込まれ、燃料ガスが生成され続ける。なお、燃料電池から供給される水蒸気、酸素等の量のバランスを調整する必要がある場合には、制御部40、水蒸気生成部44、酸素利用率調節部42により調節して、改質部32に適切な量の酸素、水蒸気を供給することができる。

【0039】以上の通り、改質部32では、燃料電池34の運転に必要な燃料ガスを生成し、一方、燃料電池34では、改質部32に必要な水蒸気を生成し、また未反応の酸素が残存する。従って、接続管36のような燃料電池34と改質部32との間に循環経路を備えることにより、従来、水蒸気改質に必要とされた蒸発器を改質部32に備える必要がなくなり、システムの小型化を図ることができる。

【0040】また、燃料電池34で生成される水、具体的にはアノード側から排出される水及びカソード側から排出される水蒸気以外の水をも回収し、シフト部33やCO選択酸化部35に供給することにより副生される水の有効利用が図れる。

【0041】以下に、メタン1モルを原料として燃料ガスを生成し、燃料電池の運転を行わせた場合の例を説明する。

【0042】炭化水素原料としてメタン1モルを改質部32に供給すると、改質部32、シフト部33及びCO選択酸化部35を介して約2.3モルの燃料ガス(水素)が生成され、この燃料ガスが燃料電池34のアノードに供給される。一方、燃料電池34のカソードには、1.33モル程度の酸素が供給できるように空気が送り込まれる。燃料電池34では、これら送り込まれた燃料ガスと空気とを利用して発電が行なわれる。この発電の際に、アノードでは、約80%燃料ガスが利用され、一方、カソードでは約68%の酸素が利用された場合、約1.8モルの水(ほとんどが水蒸気)が副生される。ここで副生された水蒸気と未反応の酸素(0.425モル)は、接続管36を介して改質部32に送り込まれ、これら水蒸気、酸素によりメタン1モルの改質が行なわれる。このように接続管を介して、副生水蒸気及び未反応の酸素を改質部に戻すことにより、燃料電池内で発生する水、熱エネルギー及び未反応の酸素を有効利用することができる。

【0043】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、燃料電池で生成される水蒸気及び残存する未反応の酸素が改質部



に送り込まれ、原料の改質に利用されるため、従来、改質部に必要とされていた蒸発器などを設置することが不要となりシステムの小型化を図ることが可能となる。また、このよう燃料電池の水蒸気や酸素を改質部に戻すことにより、燃料電池で生成される水及び熱エネルギー等を有効利用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図１】 本実施形態の燃料電池システムの全体構成を

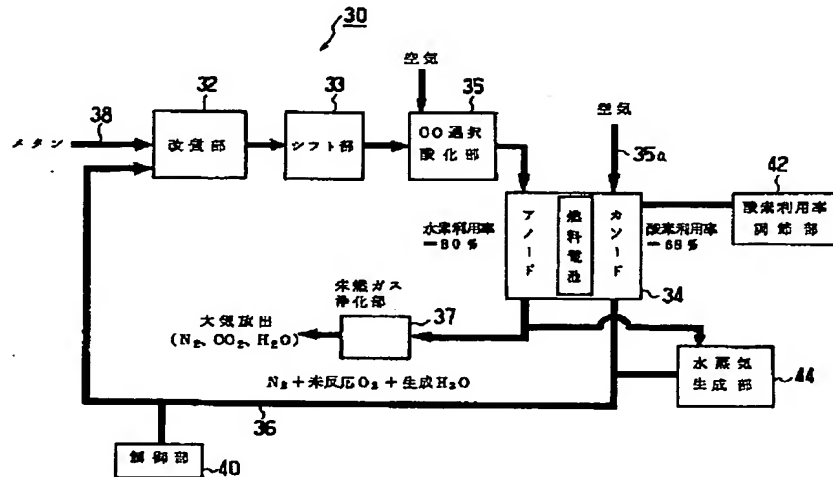
示す図である。

【図2】 従来の燃料電池システムの全体構成を示す図である。

【符号の説明】

30 燃料電池システム、32 改質部、34 燃料電池、36 接続管、40 制御部、42 酸素利用率調節部、44 水蒸気生成部。

【図 1】



【図2】

